

	Search Text	Time Stamp
1	(244/158A).CCLS.	2002/03/28 13:13
2	(244/121).CCLS.	2002/03/28 13:13
3	(244/129.3).CCLS.	2002/03/28 13:16
4	(244/118.5).CCLS.	2002/03/28 13:14
5	(244/158A).CCLS. (244/121).CCLS. (244/129.3).CCLS. (244/118.5).CCLS.	2002/03/28 13:18
6	paint or coating	2002/03/28 13:19
7	((244/158A).CCLS. (244/121).CCLS. (244/129.3).CCLS. (244/118.5).CCLS.) and (paint or coating)	2002/03/28 13:20
8	thermal or heat	2002/03/28 13:21
9	((244/158A).CCLS. (244/121).CCLS. (244/129.3).CCLS. (244/118.5).CCLS.) and (paint or coating)) and (thermal or heat)	2002/03/28 13:33
10	"low emissivity" or "low emission"	2002/03/28 13:54
11	((244/158A).CCLS. (244/121).CCLS. (244/129.3).CCLS. (244/118.5).CCLS.) and (paint or coating)) and ("low emissivity" or "low emission")	2002/03/28 13:51
12	(paint or coating) and 244/\$.ccls.	2002/03/28 13:52
13	((paint or coating) and 244/\$.ccls.) and (thermal or heat)	2002/03/28 13:52
14	((paint or coating) and 244/\$.ccls.) and (thermal or heat)) and ("low emissivity" or "low emission")	2002/03/28 13:59
15	"low emissivity" or "low emission" or "low thermal emissivity" or "low thermal emission"	2002/03/28 13:55

	Search Text	Time Stamp
16	"low emissivity" or "low emission" or "low thermal emissivity" or "low thermal emission" or "low emissions" or "low thermal emissions"	2002/03/28 13:57
17	((244/158A).CCLS. (244/121).CCLS. (244/129.3).CCLS. (244/118.5).CCLS.) and (paint or coating) and ("low emissivity" or "low emission" or "low thermal emissivity" or "low thermal emission" or "low emissions" or "low thermal emissions")	2002/03/28 13:57
18	((paint or coating) and 244/\$.ccls.) and (thermal or heat) and ("low emissivity" or "low emission" or "low thermal emissivity" or "low thermal emission" or "low emissions" or "low thermal emissions")	2002/03/28 13:57
19	(((paint or coating) and 244/\$.ccls.) and (thermal or heat)) and ("low emissivity" or "low emission" or "low thermal emissivity" or "low thermal emission" or "low emissions" or "low thermal emissions")) not (((paint or coating) and 244/\$.ccls.) and (thermal or heat)) and ("low emissivity" or "low emission"))	2002/03/28 13:58
20	244/\$.ccls.	2002/03/28 13:59
21	244/\$.ccls. and "indium tin oxide"	2002/03/28 15:05
22	244/\$.ccls. and polyvinylfluoride	2002/03/28 14:11
23	244/\$.ccls. and polyvinylidenefluoride	2002/03/28 14:12
24	244/\$.ccls. and polymethylmethacrylate	2002/03/28 14:12
25	244/\$.ccls. and polycarbonate	2002/03/28 14:12
26	(paint or coating) and polyvinylfluoride	2002/03/28 14:03
27	(paint or coating) and transparent and conductive	2002/03/28 14:03
28	polyvinylfluoride	2002/03/28 14:16
29	polyvinylidenefluoride	2002/03/28 14:12
30	polymethylmethacrylate	2002/03/28 14:12
31	polycarbonate	2002/03/28 14:12

	Search Text	Time Stamp
32	(polyvinylfluoride or polyvinylidenefluoride or polymethylmethacrylate or polycarbonate) and window	2002/03/28 14:30
33	(polyvinylfluoride or polyvinylidenefluoride or polymethylmethacrylate or polycarbonate) and window and aircraft	2002/03/28 14:34
34	((polyvinylfluoride or polyvinylidenefluoride or polymethylmethacrylate or polycarbonate) and window and aircraft) and (paint or coating)	2002/03/28 14:34
35	(((polyvinylfluoride or polyvinylidenefluoride or polymethylmethacrylate or polycarbonate) and window and aircraft) and (paint or coating)) and (thermal or heat)	2002/03/28 14:34
36	(((polyvinylfluoride or polyvinylidenefluoride or polymethylmethacrylate or polycarbonate) and window and aircraft) and (paint or coating)) and (thermal or heat) and ("low emissivity" or "low emission" or "low thermal emissivity" or "low thermal emission" or "low emissions" or "low thermal emissions")	2002/03/28 14:51
37	(428/34).CCLS.	2002/03/28 14:51
38	(428/38).CCLS.	2002/03/28 14:51
39	(427/162).CCLS.	2002/03/28 14:51
40	(427/163.1).CCLS.	2002/03/28 14:51
41	(427/164).CCLS.	2002/03/28 14:52
42	(((428/34).CCLS.) or ((428/38).CCLS.) or ((427/162).CCLS.) or ((427/163.1).CCLS.) or ((427/164).CCLS.)) and (paint or coating)	2002/03/28 14:53
43	(((428/34).CCLS.) or ((428/38).CCLS.) or ((427/162).CCLS.) or ((427/163.1).CCLS.) or ((427/164).CCLS.)) and (thermal or heat)	2002/03/28 14:53
44	(((428/34).CCLS.) or ((428/38).CCLS.) or ((427/162).CCLS.) or ((427/163.1).CCLS.) or ((427/164).CCLS.)) and ("low emissivity" or "low emission")	2002/03/28 14:53
45	(((428/34).CCLS.) or ((428/38).CCLS.) or ((427/162).CCLS.) or ((427/163.1).CCLS.) or ((427/164).CCLS.)) and ("low emissivity" or "low emission") and (thermal or heat) and (paint or coating)	2002/03/28 14:54

	Search Text	Time Stamp
46	((((428/34).CCLS.) or ((428/38).CCLS.) or ((427/162).CCLS.) or ((427/163.1).CCLS.) or ((427/164).CCLS.)) and ("low emissivity" or "low emission") and (thermal or heat) and (paint or coating)) and "indium tin oxide"	2002/03/28 15:08
47	"ito" and "pmma"	2002/03/28 15:08
48	"ito" and "pmma" and aircraft	2002/03/28 15:09
49	"ito" and "pmma" and window	2002/03/28 15:18
50	"ito"	2002/03/28 15:18
51	"pmma"	2002/03/28 15:18
52	"ito" and "pmma"	2002/03/28 15:18
53	("ito" and "pmma") and window	2002/03/29 07:06
54	(("ito" and "pmma") and window) and "pvf" and "pvdf"	2002/03/28 15:21
55	"pvf" and "pvdf"	2002/03/29 12:08
56	(("5744227") or ("5783049") or ("6063479")).PN.	2002/03/28 15:22
57	"pvf" and "pvdf" and foil	2002/03/29 07:06
58	("ito" and "pmma") and window and "heat-reflecting"	2002/03/29 07:07
59	("ito" and "pmma") and window and "reflecting"	2002/03/29 07:58
60	("ito" and "pmma") and window and "reflecting" and (emission or emissivity)	2002/03/29 07:59
61	("5387433").PN.	2002/03/29 09:18
62	"69210860"	2002/03/29 09:18
63	"pvf" and "pvdf" and aircraft	2002/03/29 12:08

DERWENT-ACC-NO: 1992-286523

DERWENT-WEEK: 199639

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metal oxide-coated glass substrate - has overlayer
for oxidn.
protection or reflection colour neutrality

INVENTOR: BALIAN, P; TROUVE, M ; ZAGDOUN, G

PATENT-ASSIGNEE: SAINT-GOBAIN VITRAGE INT [COMP],
SAINT-GOBAIN VITRAGE
MIROIRS [COMP], SAINT-GOBAIN VITRAGE MIROIRS [COMP]

PRIORITY-DATA: 1991FR-0002002 (February 20, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
EP 500445 A1	August 26, 1992	F
012	C03C 017/34	
ES 2088554 T3	August 16, 1996	N/A
000	C03C 017/34	
FR 2672884 A1	August 21, 1992	N/A
021	C03C 017/34	
CA 2061026 A	August 21, 1992	F
000	C03C 017/09	
JP 05058681 A	March 9, 1993	N/A
008	C03C 017/34	
US 5387433 A	February 7, 1995	N/A
007	B05D 001/00	
EP 500445 B1	May 22, 1996	F
012	C03C 017/34	
DE 69210860 E	June 27, 1996	N/A
000	C03C 017/34	

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: 3.Jnl.Ref; EP 278836 ; FR 2005224 ; GB
2136316 ; JP58069743
; US 4655811

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		

EP 500445A1	N/A	1992EP-0400418
	February 18, 1992	
ES 2088554T3	N/A	1992EP-0400418
	February 18, 1992	
ES 2088554T3	Based on	EP 500445
	N/A	
FR 2672884A1	N/A	1991FR-0002002
	February 20, 1991	
CA 2061026A	N/A	1992CA-2061026
	February 11, 1992	
JP05058681A	N/A	1992JP-0033003
	February 20, 1992	
US 5387433A	Cont of	1992US-0837936
	February 20, 1992	
US 5387433A	N/A	1993US-0106779
	August 16, 1993	
EP 500445B1	N/A	1992EP-0400418
	February 18, 1992	
DE69210860E	N/A	1992DE-0610860
	February 18, 1992	
DE69210860E	N/A	1992EP-0400418
	February 18, 1992	
DE69210860E	Based on	EP 500445
	N/A	

INT-CL (IPC): B05D001/00; C03B023/023 ; C03C017/09 ;
 C03C017/23 ;
 C03C017/34 ; C23C016/06 ; C23C018/02 ; H05B003/86

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 500445A

BASIC-ABSTRACT: In a prod. comprising a glass substrate and a transparent conductive substoichiometric metal oxide layer, the layer is coated with an oxidn. protective metal oxide overlayer.

The layer is pref. coated with a metal oxide overlayer which has a refractive index less than that of the conductive layer and which has an optical thickness equal to one-quarter of the incident light wavelength (averaged over the visible spectrum and centred at 510 nm) so that the product has no reflection colour.

Mfr. of the prods. involves depositing, on the conductive layer, a metal oxide

overlayer which protects the layer against oxidn. (when the layer is substoichiometric) and/or which provides the product with a neutral reflection colour.

USE/ADVANTAGE - As glazing products for buildings and automobiles. The products do not require a redn. anneal to improve properties (low resistivity and emissivity), can be bent and/or quenched without special precautions (e.g. a reducing atmos.), have quasi-neutral reflection and are free of iridescence.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 500445B

EQUIVALENT-ABSTRACTS: Method of producing a conducting film based upon metallic oxide on a glass substrate, characterised in that, for the purpose of avoiding a reducing treatment after the deposition of the conducting film and/or for the purpose of being able to subject it to a thermal treatment of the bending/toughening type: - the conducting film is deposited on the substrate in a state of sub-stoichiometry in oxygen, - onto the conducting film there is a deposited covering film of metallic oxide while the conducting film is still in its state of sub-stoichiometry in oxygen, for the purpose of blocking the oxidation process of the film.

US 5387433A

Transparent conductive layer is formed on a glass substrate, e.g. to reduce energy transmission through a window, by a method in which the conductive layer is deposited in its O sub-stoichiometric state on the substrate and a metallic oxide overlayer is deposited over it. Conductive layer comprises at least one doped oxide from the gp. Sn-doped In oxide; ZnO:In; ZnO:F; ZnO:Al and ZnO:Sn. Overlayer is selected from the gp. Al₂O₃; TiO₂, SiO₂ ZnO, ZrO₂, and Cr₂O₃.

ADVANTAGE - Not necessary to carry out redn. annealing treatment to improve properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

METAL OXIDE COATING GLASS SUBSTRATE OVERLAY OXIDATION
PROTECT REFLECT COLOUR
NEUTRAL

DERWENT-CLASS: L01 P42

CPI-CODES: L01-G04C; L01-L01; L01-L02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-127420



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 500 445 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92400418.7**

(51) Int. Cl.⁵ : **C03C 17/34**

(22) Date de dépôt : **18.02.92**

(30) Priorité : **20.02.91 FR 9102002**

(43) Date de publication de la demande :
26.08.92 Bulletin 92/35

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur : **SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL**
"Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Balian, Pierre**
89 Rue de Lourmel
F-75015 Paris (FR)
Inventeur : **Zagdoun, Georges**
32 Rue L.M. Nordmann
F-92250 La Garenne-Colombes (FR)
Inventeur : **Trouve, Maurice**
49 Rue de Bagneaux
F-77140 Saint-Pierre les Nemours (FR)

(74) Mandataire : **Muller, René et al**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc-BP 135
F-93303 Aubervilliers Cédex (FR)

(54) Couche protectrice sur un substrat conducteur.

(57) L'invention a pour objet un produit comprenant un substrat en verre et une couche conductrice transparente d'oxyde métallique "sous-stoechiométrique" revêtue d'une sur-couche d'oxyde métallique protégeant la couche conductrice de l'oxydation.

Les indices de réfraction des deux couches et l'épaisseur géométrique de la sur-couche peuvent de surcroît être sélectionnés de manière à offrir un produit neutre en réflexion.

L'invention a également pour objet des procédés pour obtenir ledit produit.

La présente invention concerne un produit comportant un substrat en verre portant au moins une couche mince conductrice d'oxyde métallique, présentant tout particulièrement des propriétés de basse émissivité, de faible résistivité et de transparence.

Elle concerne également les procédés pour l'obtenir, en particulier utilisant les techniques de pyrolyse à partir de composés organo-métalliques, ainsi que les applications d'un tel produit.

Ce type de produit est en effet très intéressant quant à ses applications, par exemple dans le domaine du bâtiment: un substrat en verre revêtu d'une couche dite basse émissive utilisé pour former le vitrage d'une pièce permet d'accroître le taux de réflexion dudit vitrage, côté intérieur de la pièce, dans l'infra-rouge lointain, rayonnement émis par la pièce. Cela permet d'améliorer le confort des habitants, notamment en hiver, en réduisant les pertes énergétiques dues pour une part à une fuite de ce rayonnement vers l'extérieur à travers le vitrage.

Il est avantageusement associé à un autre substrat transparent par l'intermédiaire d'une lame de gaz, de manière à ce que la couche basse émissive soit en face 3 en comptant à partir de la face extérieure, pour former un double-vitrage isolant efficace.

On peut utiliser ce produit pour les propriétés de basse émissivité de la couche, mais aussi pour ses propriétés de faible résistivité qui y sont liées, par exemple pour former des vitrages chauffants en prévoyant des arrivées de courant, notamment en tant que pare-brise ou lunette arrière chauffante dans une automobile.

De même, on peut utiliser ce produit dans des dispositifs opto-électroniques, notamment en tant qu'électrode transparente.

Les couches minces présentant ces propriétés sont par exemple des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ou d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, à l'indium, ou au fluor, ou d'oxyde d'étain dopé au fluor.

Usuellement, des couches d'oxyde métallique peuvent être obtenues par différents procédés : par des procédés sous vide (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, éventuellement à l'aide de magnétron) ou par pyrolyse de composés organo-métalliques projetés par un gaz vecteur sous forme liquide, solide ou gazeuse sur la surface du substrat en verre chauffé à une température élevée mais néanmoins inférieure à sa température de ramollissement. Ceux-ci, mis ainsi en contact avec une surface chaude, se décomposent en s'oxydant et forment sur cette surface une couche d'oxyde métallique.

Les techniques de pyrolyse ont été développées à un tel point que l'on peut effectuer le dépôt de la couche sur la ligne de fabrication même du substrat en verre en particulier sur ligne float, même lorsque le verre défile à des vitesses élevées comme c'est parfois le cas, des vitesses supérieures à 20 m/mn étant possibles en sortie du bain float.

Le dépôt s'effectue à partir de produits organo-métalliques "précurseurs" par exemple en sortie du bain float, au moyen de une ou plusieurs buses, lorsque le verre est encore sous forme de ruban continu défilant à une vitesse et à une température données.

Mais lorsqu'on forme des couches, par exemple d'ITO, dont les propriétés de conductivité et de faible émissivité sont au moins en partie dues à des lacunes en oxygène, on rencontre un certain problème.

En effet, si le dépôt se fait notamment par pyrolyse, le verre poursuit sa course sur la ligne de fabrication et passe par une étenderie de recuisson permettant de relâcher les contraintes dans le verre par un contrôle de la descente en température du verre. Mais la couche d'oxyde métallique, au contact de l'air ambiant, a tendance, pendant ces opérations, à s'oxyder de façon importante. Il est donc nécessaire de procéder à une opération de recuit réducteur, consistant à faire séjournner hors la ligne de fabrication le substrat à couche dans une enceinte chauffée vers 450°C sous atmosphère réductrice pendant un certain temps.

Cette étape supplémentaire, jusque-là nécessaire pour certains oxydes ayant besoin d'un tel traitement réducteur pour diminuer leur résistivité, notamment pour l'ITO, présente de nombreux inconvénients.

Tout d'abord, elle se fait habituellement en reprise, ce qui augmente le coût de la production en exigeant une installation à part et un réchauffage du verre.

De plus, elle interdit tout traitement thermique, notamment un bombage et/ou trempe, qu'il soit préalable ou postérieur à ce recuit : si l'on effectuait par exemple une trempe à l'air avant le recuit, la remontée en température imposée par le recuit risquerait d'annihiler, ou tout au moins d'amoindrir, les effets de la trempe du verre. Et si l'on effectuait la trempe après le recuit, la trempe à l'air, nécessitant usuellement des températures d'au moins 650°C, risquerait de réoxyder la couche. Il serait très utile de trouver un moyen permettant de traiter thermiquement le substrat en verre pourvu de sa couche mince conductrice d'oxyde métallique, ainsi qu'en éventuellement de supprimer une étape de recuit réducteur lorsqu'elle est usuellement pratiquée, tout en préservant les performances élevées de ladite couche.

Par ailleurs, il se trouve que les couches notamment conductrices basses émissives, aux épaisseurs intermédiaires, présentent, seules sur un substrat en verre, un couleur et réflexion qui est imposée par l'épaisseur sélectionnée, par exemple, bleu pour une couche d'ITO de 180 nm, vert lorsque son épaisseur est de 360 nm. On rappelle à ce propos qu'on évalue une couleur par deux paramètres : la longueur d'onde dominante, indiquant la tonalité de la couleur, et la pureté, exprimée en pourcentage, indiquant l'intensité de cette tonalité :

si la pureté est faible, la couleur est peu intense, si elle est élevée, la couleur est très intense et peut être reproduite par une lumière monochromatique.

Il se peut que la tonalité de la couleur et/ou la pureté de celle-ci ne soient pas souhaitées, ou même soient inadaptées à l'utilisation que l'on envisage, notamment dans le domaine automobile où règnent des sévères contraintes esthétiques. Il serait donc important de pouvoir maîtriser la couleur en réflexion d'un substrat pourvu d'une telle couche, et particulièrement de pouvoir obtenir une quasi-neutralité en réflexion.

De plus, de légères variations d'épaisseur dans la couche risqueraient d'induire des irisations peu esthétiques.

Il a été proposé pour atténuer les colorations interférentielles en réflexion de déposer sur le substrat au moins une couche intermédiaire avant de déposer la couche conductrice. Cette couche intermédiaire est choisie avec un indice de réfraction et une épaisseur géométrique déterminées de manière à ce que la couleur en réflexion globale du substrat muni de ces deux couches soit proche de la neutralité.

Des couches connues présentant un indice de réfraction approprié sont par exemple à base d'oxydes métalliques de nitrides métalliques ou de leurs mélanges, ce sont par exemple des couches d'oxyde d'aluminium, éventuellement associé à d'autres oxydes comme SnO_2 , ZnO , TiO_2 ..., d'oxycarbure ou d'oxynitride de silicium.

La couche intermédiaire permet effectivement de réduire la coloration en réflexion, mais peut constituer des contraintes de fabrication.

Un but que se fixe l'invention est donc d'obtenir un substrat en verre revêtu d'une couche d'oxyde métallique à propriétés de faible résistivité et de basse émissivité sans avoir à opérer de traitement visant à améliorer lesdites propriétés, notamment un traitement de recuit réducteur, quand celui-ci est usuellement préconisé.

Un autre but, éventuellement combiné au précédent, de l'invention est d'obtenir un substrat en verre muni de la même nature de couche et autorisant des traitements thermiques ultérieurs tels qu'un bombardage et/ou trempe, sans nuire aux propriétés dudit substrat à couche et cela sans précautions particulières telles qu'un traitement sous atmosphère réductrice.

Un autre but, éventuellement combiné aux précédents, est d'obtenir, à partir d'un substrat muni d'au moins une couche d'épaisseur interférentielle, notamment de la nature précédemment décrite, une maîtrise de la coloration en réflexion et en particulier une quasi-neutralité en réflexion.

Un autre but, éventuellement combiné aux précédents, de l'invention est d'obtenir, à partir d'un substrat en verre muni d'au moins une couche d'épaisseur interférentielle, notamment de la nature décrite précédemment, aucun défaut d'aspect dû à des irisations.

Le produit selon l'invention comporte un substrat en verre portant au moins une couche transparente conductrice d'oxyde métallique sous-stoechiométrique, revêtue d'une couche à base d'oxyde métallique protégeant la couche conductrice de l'oxydation, cette couche étant désignée par la suite par le terme de sur-couche.

On précise que dans la cadre de cette invention, l'état dit de "sous-stoechiométrie" de la couche est celui qui correspond aux caractéristiques telles que celles obtenues après une opération de recuit réducteur.

Ladite couche conductrice est avantageusement constituée par un oxyde métallique dopé tel que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), l'oxyde de zinc dopé à l'indium ($\text{ZnO}: \text{In}$), au fluor ($\text{ZnO}:\text{F}$), à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$), ou à l'étain ($\text{ZnO}:\text{Sn}$).

La sur-couche est selon l'invention choisie parmi au moins un des oxydes métalliques suivants : l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de titane (TiO_2), de zinc (ZnO), de zirconium (ZrO_2), de chrome (Cr_2O_3) ou de silicium (SiO_2). De préférence, on choisira l'oxyde d'aluminium.

Le produit obtenu comprenant le substrat muni de ses deux couches présente selon l'invention une émissivité de préférence inférieure ou égale à 0,2.

Comme explicité plus loin lors de l'exposé des différents procédés d'obtention d'un tel produit, la sur-couche va très avantageusement jouer le rôle d'un écran protecteur de la couche conductrice, afin que celle-ci conserve un état de sous-stoechiométrie en oxygène, sousstoechiométrie importante car amplifiant les propriétés électroniques recherchées de la couche conductrice.

D'une part, on pourra donc éviter d'avoir à effectuer une opération réductrice de la couche conductrice lorsque il est usuel, puisque sa sous-stoechiométrie en oxygène n'est plus menacée par une réoxydation ultérieure.

D'autre part, muni de cette sur-couche, le substrat revêtu de la couche conductrice va pouvoir subir tout traitement thermique du type de ceux mis en oeuvre pour un bombardage/trempe sans dommages pour les propriétés de la couche conductrice. Ceci est notamment avantageux dans le cas d'une couche conductrice d'ITO ou de ZnO dopé, qui, d'habitude, ont besoin d'une opération de recuit réducteur. Ceci permet d'envisager des applications plus diversifiées pour de telles couches.

De plus, pour pouvoir maîtriser la coloration en réflexion d'un tel produit, et notamment obtenir un vitrage

neutre en réflexion, il faut, si l'on l'invention, faire une sélection appropriée des indices de réfraction des deux couches, ainsi que de l'épaisseur optique (c'est-à-dire le produit de l'épaisseur réelle par l'indice de réfraction de la couche considérée) de la sur-couche.

En effet, en choisissant une sur-couche dont l'indice de réfraction est inférieur à celui de la couche conductrice, on crée un "gradient d'indices" entre l'indice de la couche conductrice, généralement compris entre 1,8 et 2, celui de la sur-couche que l'on choisit avantageusement entre 1,4 et 1,7, et celui de l'air ambiant qui vaut 1.

De plus, si l'on choisit comme épaisseur optique de la sur-couche une valeur correspondant sensiblement au quart de la longueur d'onde de la lumière incidente moyennée sur le spectre visible et centrée sur 510 nm, on obtient un produit qui présente une quasi-neutralité en réflexion, ce qui peut se chiffrer par une pureté en réflexion inférieure ou égale à 10 %.

La conséquence directe de l'obtention d'un produit quasi-neutre en réflexion est que les irisations, si tant est qu'il y en ait, sont simultanément très fortement diminuées.

Avantageusement, on atteint une telle neutralité en réflexion avec une couche conductrice d'épaisseur interférentielle parmi celles précédemment évoquées, comme ITO, ZnO:In, ZnO:F, ZnO:A1, ZnO:Sn, SnO₂:F dont les indices de réfraction s'échelonnent effectivement entre environ 1,8 et 2.

Quant à la nature de la sur-couche, là encore on choisit dans le groupe d'oxydes précédemment cité à son sujet, soit un oxyde métallique seul dont l'indice de réfraction est déjà compris entre 1,4 et 1,7, comme c'est le cas pour l'oxyde d'aluminium, soit un mélange approprié d'oxydes métalliques afin d'atteindre l'indice de réfraction voulu, par exemple en mélangeant un oxyde métallique à indice supérieur à 2 tel que ZrO₂ avec un autre oxyde à plus bas indice tel que Al₂O₃ ou SiO₂.

Pouvoir faire un tel produit neutre en réflexion est très avantageux, car cela permet d'envisager là encore des utilisations très élargies dudit produit, aussi bien dans le bâtiment, dans l'automobile ou dans l'électronique.

On précise que, suivant les utilisations souhaitées, le substrat en verre est notamment de nature silicosodocalcique, clair ou coloré dans la masse : le verre dit "clair" peut présenter une transmission lumineuse (T_L) importante, par exemple de l'ordre de 90 % pour une épaisseur de 4 mm. Comme verre coloré dans la masse, on peut utiliser le verre dit "TSA" contenant du Fe₂O₃ dans des proportions pondérales de l'ordre de 0,55 à 0,62 %, du FeO par 0,11 à 0,16 %, ce qui conduit à un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ de l'ordre de 0,19 à 0,25, du CoO pour moins de 12 ppm et de préférence pour moins de 10 ppm.

Comme verre plus coloré, les proportions du verre dit "TSA⁺⁺⁺" sont un peu différentes : le Fe₂O₃ a une proportion pondérale comprise environ entre 0,75 et 0,9 %, le F₂O₃ entre 0,15 et 0,22 %, soit un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ de 0,2 et un pourcentage de CoO inférieur à 17 ppm et de préférence inférieur à 10 ppm.

Il en résulte des T_L plus faibles, de l'ordre de 78 % pour une épaisseur de 3,85 mm pour un verre "TSA", et de l'ordre de 72 % pour un verre "TSA⁺⁺⁺" de même épaisseur.

Que l'on priviliege uniquement l'objectif d'un produit ne nécessitant plus de traitement réducteur ultérieur au dépôt de la couche conductrice et/ou pouvant subir un traitement thermique type bombardage/trempe, ou que l'on se fixe de surcroît l'objectif d'un vitrage neutre en réflexion, tout procédé usuel peut être utilisé pour les dépôts des deux couches. Comme on l'a indiqué précédemment, on peut choisir des procédés utilisant le vide pour déposer soit les deux couches, soit l'une d'entre elles.

Mais on peut également utiliser avantageusement les techniques de pyrolyse permettant des dépôts sur la ligne de fabrication du verre. Là encore, soit on choisit de déposer par pyrolyse les deux couches, soit seulement l'une d'entre elles.

L'essentiel selon l'invention est en fait de protéger la couche conductrice par la sur-couche lorsque la couche conductrice est dans son état optimal quant à ses propriétés électroniques, c'est-à-dire lorsqu'elle est, outre son dopage, en sous-stoechiométrie en oxygène.

Or effectivement, la couche conductrice, notamment d'ITO lorsqu'elle vient d'être déposée par pyrolyse sur le verre en sortie de bain de flottage, est sous-stoechiométrique. Et ses propriétés électroniques s'altèrent dans la suite du processus thermique lorsque le verre est ramené à la température ambiante sous atmosphère ambiante, ce qui conduit à mettre en oeuvre l'opération de recuit réducteur.

Bloquer le processus d'oxydation par dépôt d'une sur-couche permet d'obtenir un substrat à couche conductrice ayant des bonnes performances et pouvant subir tout traitement thermique tel qu'un trempe, en se dispensant éventuellement d'un traitement réducteur.

Le dépôt de la couche conductrice et celui de la sur-couche peuvent se faire de préférence dans des conditions qui ne nécessitent pas de recuit réducteur. Ces dépôts peuvent être immédiatement consécutifs. Ils peuvent aussi être séparés dans le temps lorsqu'une production de la couche conductrice est faite dans des conditions qui ne nécessitent pas la mise en oeuvre d'un recuit réducteur. Cette situation peut être due à la nature de la couche conductrice ou à son mode d'obtention. C'est par exemple le cas d'une couche d'ITO qui serait produite par dépôt sous vide et ne subirait pas l'oxydation constatée dans les techniques de pyrolyse

sur ligne de float.

Si l'un des modes préférés de réalisation de l'invention, les deux couches sont obtenues par deux dépôts par pyrolyse. Avantageusement, ils sont consécutifs, réduisant ainsi au minimum la durée pendant laquelle la couche conductrice est en contact avec l'atmosphère.

5 Dans la mesure où les propriétés de la couche type ITO sont dégradées avant revêtement, celles-ci sont régénérées avant le dépôt de la sur-couche par un traitement adéquat.

Dans le cas où chacun des dépôts, de la couche conductrice puis de la sur-couche, se fait donc par pyrolyse, on indique ci-dessous les composés organo-métalliques "précurseurs" qui, en se pyrolytant, donnent les oxydes métalliques voulus. Mais il est clair que toute autre procédé d'obtention est envisageable, notamment tout procédé utilisant le vide.

10 Ainsi, pour obtenir une couche conductrice d'ITO par pyrolyse, on choisit de préférence un mélange pulvérulent de formiate d'indium et d'oxyde de dibutylétain.

Si la couche conductrice est en SnO₂F, elle peut être obtenue par pyrolyse de poudre à partir d'oxyde de dibutylétain (DBTO) en poudre et d'acide fluorhydrique anhydre gazeux, comme il est décrit dans le brevet FR-2 15 380 997, à partir de difluorure de dibutylétain (DBTF) éventuellement, en mélange avec du DBTO comme décrit dans les documents EP-A-178 956 et EP-A-039 256.

20 On peut aussi l'obtenir par pyrolyse en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de composés d'étain comme (CH₃)₂SnCl₂, (C₄H₉)₂SnCl₂, Sn(C₂H₅)₄ et de composés organofluorés tels que CCl₂F₂, CHClF₂ et CH₃CHF₂ comme décrit dans le brevet EP-A-027 403 ou bien encore à partir de monobutyltrichloroétain et un composé de formule xCHF₂ tel que le chlorodifluorométhane mentionné dans le brevet EP-A-121 459.

25 On peut aussi l'obtenir par pyrolyse en phase liquide à partir d'acétylacétionate d'étain ou de diméthylétain-2-propionate dans des solvants organiques appropriés comme décrits notamment dans le brevet FR-2 211 411.

Des couches de ZnO:In ou de ZnO:Al peuvent être obtenues par pyrolyse en phase vapeur, à partir d'30 diéthylzinc ou d'acétate de zinc et de triéthyllindium, chlorure d'indium ou triéthylaluminium, chlorure d'aluminium, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-385 769.

Pour obtenir une sur-couche à base d'oxyde d'aluminium Al₂O₃, on peut pyrolyser un composé organique d'aluminium présentant au moins une fonction alcoolate ou au moins une fonction β-dicétone. Ledit composé organique sera notamment à base de l'une des produits suivants : tri-isopropylate d'aluminium, tri-n-butylate d'aluminium, tri-ter butylate d'aluminium, tri-éthylate d'aluminium, acétylacétionate d'aluminium.

35 Pour former sur un substrat en verre les couches selon l'invention, par pyrolyse de poudre notamment, on peut utiliser différents dispositifs connus, tels que ceux décrits dans les demandes de brevet européen EP-A-6 064, 125 153, 130 919, 188 962, 189 709, 191 258, 329 519.

D'une manière générale, on utilise pour déposer une couche une buse de distribution, située au dessus 40 du substrat de verre chaud à traiter, en particulier un ruban de verre en mouvement tel que du verre flotté, soit dans le bain float lui-même, soit en aval de celui-ci.

De manière connue, on utilise dans le cas d'une pyrolyse de poudre une buse qui s'étend transversalement sur toute la largeur du ruban de verre. Ladite buse est munie d'une cavité alimentée de manière homogène en poudre(s) en suspension dans un gaz. La poudre sort de la fente de la buse et se pyrolyse sur la surface chaude du verre.

Par contre, dans le cas d'une pyrolyse de précurseurs en suspension liquide, la conception de la buse est différente, celle-ci étant cette fois mobile et effectuant un va-et-vient transversal par rapport au ruban de verre.

Quant à la pyrolyse en phase gazeuse, également désignée sous le terme CVD, (Chemical Vapor Deposition), des dispositifs de buse appropriés sont décrits dans le brevet français 2 274 572.

45 Le ruban de verre en sortie de bain float défile à une vitesse comprise habituellement entre 3 et 25 m/mn.

Les dépôts par pyrolyse se font à des températures entre 400 et 750°C, entre 400°C et 610°C à l'extérieur du bain float, et au-delà de 610°C à l'intérieur de celui-ci.

50 Dans le cas où les dépôts des couches se font conséutivement par deux pyrolyses, qu'elles soient en phase solide, liquide ou gazeuse, il peut être intéressant selon l'invention, lorsque cela est possible, de placer les deux buses d'une manière proche l'une de l'autre.

Tout d'abord, cela limite la possibilité de la couche conductrice de s'oxyder avant le dépôt de la sur-couche.

Ensuite, si l'on choisit avantageusement les précurseurs des deux couches d'une manière à ce qu'ils aient des températures de pyrolyse correspondant à celles rencontrées sur la ligne de fabrication, et de plus très voisines l'une de l'autre, en faisant les deux dépôts conséutivement, on s'épargne une opération de réchauffage du verre entre les deux dépôts.

55 Il faut cependant veiller à ce qu'une trop grande proximité entre les deux buses ne provoque une interénétration trop importante des deux jets, ce qui pourrait nuire à l'homogénéité de chacune des couches, en particulier à proximité de l'interface entre les couches.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description suivante d'exemples de réalisation non limitatifs.

EXEMPLES 1 ET 2

5

On n'effectue le dépôt que de la couche conductrice, en l'occurrence de l'ITO, par pyrolyse de poudre constituée de 90 % en poids de formiate d'indium (InFO_3) et 10 % en poids de dibutyloxyde d'étain (DBTO) sur du verre clair flotté de 4 mm d'épaisseur défilant en face de la buse à une vitesse de 7 m/mn et chauffé vers 625°C. Le gaz vecteur est de l'air.

10

EXEMPLE 1

15

- épaisseur ITO : 360 nm
- on effectue ensuite une opération de recuit réducteur du substrat muni de sa couche dans les conditions habituelles, par exemple en le faisant séjourner 30 mn à 420°C dans une atmosphère azote/hydrogène en proportion 90/10.
- caractéristiques obtenues : (sachant que T_L signifie transmission lumineuse, R_L réflexion lumineuse, λ_{domR} la longueur d'onde dominante de la couleur en réflexion, ρ la pureté de la couleur en réflexion, l'émissivité, R la résistivité et Ω la résistance, et que les mesures de R_L et T_L se font par l'illuminant D₆₅)

20

$$T_L = 78,9 \%$$

$$R_L = 14 \%$$

$$\lambda_{\text{domR}} = 506 \text{ nm}$$

$$\rho R = 11,12 \%$$

$$\epsilon = 0,08$$

$$\rho = 2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$$

25

} coloration verte
en réflexion

EXEMPLE 2

Le substrat muni de sa couche ITO et ayant subi une opération de recuit selon l'exemple 1 est réchauffé ultérieurement dans un four à 650°C.

35

- caractéristique obtenue :

$$\epsilon = 0,45$$

$$R > 50 \Omega$$

On constate donc que sans la sur-couche protectrice, une couche d'ITO sur un substrat en verre implique une coloration relativement importante en réflexion, avec une pureté supérieure à 10 %, et l'on vérifie que pour obtenir une émissivité satisfaisante, c'est-à-dire inférieure à 0,2, il faut faire une opération de réduction. En outre, les propriétés de basse émissivité et faible résistivité sont complètement dégradées si l'on réchauffe le tout afin de simuler un traitement thermique comme un bombage et/ou trempe à l'air.

EXEMPLES 3 A 6

45

On effectue cette fois les dépôts de la couche conductrice et de la sur-couche selon l'invention. Les dépôts sont faits par deux pyrolyses consécutives de poudre dans les mêmes conditions. Le substrat en verre est lui-même que précédemment.

La couche conductrice est en ITO obtenue comme précédemment.

50

La sur-couche est en oxyde d'aluminium Al_2O_3 , obtenue par pyrolyse d'acrylate tri-isopropyle d'aluminium (IPA). Aucun réchauffage n'est effectué entre les deux dépôts.

EXEMPLE 3

55

- épaisseur $\text{Al}_2\text{O}_3 = 100 \text{ nm}$
- épaisseur ITO = 200 nm
- caractéristiques obtenues :

$$\begin{aligned}
 T_L &= 87,2 \% \\
 R_L &= 8,7 \% \\
 \lambda_{domR} &= 524 \text{ nm} \\
 p_R &= 5,2 \% \\
 \epsilon &= 0,10 \\
 \rho &= 2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}
 \end{aligned}
 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{neutre en réflexion}$$

10

Sans faire d'opération de recuit réducteur, on obtient des propriétés de basse émissivité et de faible résistivité tout à fait comparables à celles de l'exemple 1 avec une couche d'ITO d'épaisseur plus faible.

15

De plus, au point de vue optique, les performances sont très améliorées puisque la transmission lumineuse augmente de manière importante. A la fois la réflexion lumineuse et la pureté en réflexion diminuent très sensiblement, ce qui donne une quasi-neutralité en réflexion.

EXEMPLE 4

Les deux couches sont déposées sur le substrat conformément à l'exemple 3. L'ensemble est réchauffé ultérieurement 6 mn dans un four à 650°C.

– caractéristiques obtenues :

$$\epsilon = 0,11$$

Cela montre clairement que la sur-couche selon l'invention permet efficacement de protéger la couche conductrice et d'en préserver les propriétés, notamment de basse émissivité, lors d'un traitement thermique ultérieur.

EXEMPLE 5

– épaisseur ITO = 310 nm
 – épaisseur Al₂O₃ = 70 nm
 – le substrat muni de ces deux couches est ensuite réchauffé 6 mn dans un four à 650°C,
 – caractéristiques obtenues :

35

$$\begin{aligned}
 T_L &= 86,9 \% \\
 R_L &= 10,5 \% \\
 \lambda_{domR} &= 504 \text{ nm} \\
 p_R &= 4,7 \% \\
 \epsilon &= 0,10 \\
 R_0 &= 7 \Omega
 \end{aligned}
 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{neutre en réflexion}$$

40

Là encore, même après réchauffage, on obtient des performances électroniques et optiques satisfaisantes, puisque le substrat à couche est neutre en réflexion avec une pureté inférieure à 5 %.

EXEMPLE 6

Il est similaire à l'exemple 5. Seules changent les épaisseurs des couches :

– épaisseur ITO = 280 nm
 – épaisseur Al₂O₃ = 90 nm
 – caractéristiques obtenues :

5

$$\left. \begin{array}{l} T_L = 86,8 \% \\ R_L = 8,8 \% \\ \lambda_{domR} = 525 \text{ nm} \\ \rho R = 6,6 \% \\ \varepsilon = 0,10 \\ R_D = 7 \Omega. \end{array} \right\} \text{neutre en réflexion}$$

10

EXEMPLES 7 ET 8

Cette fois, la couche conductrice est en oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$, et obtenue par pyrolyse de poudre à partir de DBTF sur un substrat ayant les mêmes caractéristiques que précédemment, dans les mêmes 15 conditions de vitesse et température.

EXAMPLE 7

On ne dépose pas de sur-couche.

- 20
- épaisseur $\text{SnO}_2:\text{F} = 360 \text{ nm}$
 - caractéristiques obtenues :

25

$$\left. \begin{array}{l} T_L = 76,4 \% \\ R_L = 14,3 \% \\ \lambda_{domR} = 537 \text{ nm} \\ \rho R = 13,5 \% \\ \varepsilon = 0,22. \end{array} \right\} \text{forte coloration verte en réflexion}$$

30

En l'absence de sur-couche, on constate donc que le substrat muni d'une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ est très fortement coloré en réflexion, ce qui peut être très préjudiciable vu les applications envisagées.

EXAMPLE 8

Le substrat est muni d'une couche en $\text{SnO}_2:\text{F}$ selon l'exemple 10, puis celle-ci est recouverte d'une sur-couche en Al_2O_3 selon l'invention par pyrolyse de poudre à partir d'IPA.

- 40
- épaisseur $\text{SnO}_2:\text{F} = 360 \text{ nm}$
 - épaisseur $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80 \text{ nm}$
 - caractéristiques obtenues :

45

$$\left. \begin{array}{l} T_L = 83,4 \% \\ R_L = 7,6 \% \\ \lambda_{domR} = -563 \text{ nm} \\ \rho R = 2,6 \% \\ \varepsilon = 0,23. \end{array} \right\} \text{complète neutralité en réflexion}$$

50

55

On constate qu'ajouter cette sur-couche augmente encore nettement la valeur de T_L , diminue celle de R_L et surtout très considérablement celle de la pureté en réflexion. La longueur d'onde dominante est conventionnellement négative selon le diagramme chromatique, ce qui signifie que la tonalité serait dans les pourpres, mais la pureté est si faible qu'il n'est très "lavée de blanc" et donne une neutralité en réflexion d'une qualité exceptionnelle.

R revendications

1. Produit comprenant un substrat en verre et une couche conductrice transparente d'oxyde métallique "sous-stoechiométrique" caractérisé en ce que cette couche est revêtue d'un sur-couche d'oxyde métallique qui protège la couche conductrice de l'oxydation.
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche conductrice comporte au moins un oxyde métallique dopé dans le groupe comprenant l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In, au fluor ZnO:F, à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn.
3. Produit selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la sur-couche comporte au moins un oxyde métallique du groupe comprenant l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, l'oxyde de titane TiO₂, la silice SiO₂, l'oxyde de zinc ZnO, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de chrome Cr₂O₃.
4. Produit comprenant un substrat en verre et une couche conductrice transparente d'oxyde métallique caractérisé en ce que cette couche conductrice est revêtue d'une sur-couche d'oxyde métallique dont l'indice de réfraction est inférieur à celui de la couche conductrice et dont l'épaisseur optique est sensiblement égale au quart de la longueur d'onde de la lumière incidente moyennée sur le spectre visible et centrée sur 510 nm, de manière à ce que le produit soit neutre en réflexion.
5. Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce que la couche conductrice transparente est un oxyde métallique dopé appartenant au groupe comprenant l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé au fluor SnO₂:F, l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In, au fluor ZnO:F, à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn.
6. Produit selon une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la sur-couche comporte au moins un oxyde métallique appartenant au groupe comprenant l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, l'oxyde de titane TiO₂, l'oxyde de zinc ZnO, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de chrome Cr₂O₃, celui-ci étant éventuellement associé à de la silice SiO₂.
7. Produit selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la sur-couche est de préférence à base d'oxyde d'aluminium Al₂O₃.
8. Produit selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche conductrice est obtenu par une technique de pyrolyse.
9. Produit selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la sur-couche est obtenue par une technique de pyrolyse.
10. Produit selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il présente une émissivité inférieure ou égale à 0,2.
11. Produit selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que il peut subir un cycle thermique typ bombeage/trempe postérieurement au dépôt de la sur-couche.
12. Produit selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'indice de réfraction de la couche conductrice transparente est compris entre 1,8 et 2 et celui de la sur-couche entre 1,4 et 1,7.
13. Produit selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les indices de réfraction et épaisseurs optiques des deux couches sont sélectionnés de manière à ce que le produit présente une pureté en réflexion inférieure ou égale à 10 % et de préférence à 6 %.
14. Produit selon une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'épaisseur de la sur-couche est comprise entre 50 et 120 nm, et de préférence entre 80 et 100 nm.
15. Procédé de fabrication d'un produit selon un des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'on dépose sur la couche conductrice une sur-couche d'oxyde métallique protégeant la couche conductrice de l'oxydation dans la mesure où cette couche conductrice est sous-stoechiométrique, et/ou conférant à l'ensemble du produit des propriétés optiques de neutralité en réflexion.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu' on dépose sur le substrat en verre la couche conductrice puis la sur-couch par deux pyrolyses de produits organo-métalliques.
- 5 17. Procédé selon une des revendicati ns 15 ou 16, caractérisé en ce qu' on dépose la sur-couch en oxyd d'aluminium par pyrolyse d'un composé organique d'aluminium présentant au moins une fonction alcoolate ou β -dicétone.
- 10 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé organique d'aluminium appartient au groupe suivant : tri-isopropylate d'aluminium, tri-n-butylate d'aluminium, tri-ter-butylate d'aluminium, tri-éthylate d'aluminium, acétyl-acétonate d'aluminium.
19. Procédé selon une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que les dépôts des deux couches par pyrolyse se font consécutivement.
- 15 20. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu' on dépose une au moins des deux couches par un procédé utilisant le vide.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 0418
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée		
Y	EP-A-0 278 836 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) * page 2, ligne 1 - ligne 48 * —	1-16, 19, 20		
Y	THIN SOLID FILMS. vol. 102, no. 1, Avril 1983, LAUSANNE CH pages 1 - 46; K. L. CHOPRA ET AL.: 'Transparent Conductors- A Status Review.' * page 14, alinéa 3 * * page 17, alinéa 2 * * page 19, alinéa 2 -alinéa 7 * * page 20, alinéa 6 - page 21, alinéa 3 * —	1-16, 19, 20		
Y	FR-A-2 005 224 (BALZERS PATENT- UND BETEILIGUNGS AG) * page 4, ligne 3 - ligne 7; revendications *	1-6, 8-16, 19, 20		
Y	GB-A-2 136 316 (GLAVERBEL) * revendications 1-8 *	1-6, 8-16, 19, 20		
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 14, 3 Octobre 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 109648N, page 265 ; * abrégé * & JP-A-58 069 743 (TOYOTA MOTOR CO.) 26 Avril 1983 —	1-16, 19, 20		
A	US-A-4 655 811 (BITTER) * colonne 2, ligne 28 - colonne 3, ligne 10 * — —/—	1, 11		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications				
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur		
LA HAYE	18 MAI 1992	VAN BONNELL L.		
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES				
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date			
A : amélioration technologique	D : cité dans la demande			
O : divulgation non écrite	L : cité pour d'autres raisons			
P : document intercalaire			
EPO FORM 1500 VOL 2 (PSEN)				
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons G : membre de la même famille, document correspondant				



**Office européen
des brevets**

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Nombre de la demande

EP 92 40 0418
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CL5)
A	JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. vol. 121, no. 1/3, 1 Mai 1990, AMSTERDAM NL pages 329 - 333; R. NASS ET AL.: 'Synthesis of an Alumina Coating From Chelated Aluminium Alkoxides.' * page 329 *	17, 18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHEES (Int. CL5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 18 MAI 1992	Examinateur VAN BOMMEL L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrête-plan technologique	D : cité dans la demande		
: divulgation non-territe	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	A : membre de la même famille, document correspondant		